






**PHOTOSENSITIVE COMPOUND CONTAINING TRICHLOROMETHYL GROUP,
MANUFACTURE AND PHOTOSENSITIVE MIXTURE****Publication number:** JP60105667**Publication date:** 1985-06-11**Inventor:** GERUHARUTO BUURU**Applicant:** HOECHST AG**Classification:**

- international: C07D251/24; C07D405/10; C08L61/06; G03C1/675;
G03F7/029; G03F7/105; C08L59/00; C08L63/02;
C07D251/00; C07D405/00; C08L61/00; G03C1/675;
G03F7/029; G03F7/09; C08L59/00; C08L63/00; (IPC1-
7): C07D251/00; C07D251/24; C07D317/00;
C07D405/10; C08F2/50; C08G85/00; C09K9/00;
G03C1/68; G03C1/71

- european: C07D251/24; C07D405/10; C08L61/06; G03C1/675;
G03F7/029A; G03F7/105

Application number: JP19840211600 19841011**Priority number(s):** DE19833337024 19831012**Also published as:**

 EP0137452 (A1)
 US4696888 (A1)
 US4619998 (A1)
 JP6065218 (A)
 FI843978 (A)

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP60105667

Abstract of corresponding document: **US4619998**

Light-sensitive compounds are described which have the formula (I) wherein R1 and R2 denote H or alkyl, R3 and R4 denote H or 4,6-bis-trichloromethyl-s-triazin-2-yl, R5 and R6 denote H or halogen, alkyl, alkenyl or alkoxy, and Ar denotes a mononuclear to trinuclear aromatic group. These compounds are suitable as photoinitiators for free-radical polymerization or as photolytic acid donors for acid-cleavable compounds, and for cross-linking and color formation reactions. They are distinguished by a high sensitivity in various spectral ranges.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-105667

⑬ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)6月11日
C 07 D 251/24		7132-4C	
405/10		7431-4C	
C 08 F 2/50		7102-4J	
C 08 G 85/00	1 0 1	7342-4J	
C 09 K 9/00		6755-4H	
G 03 C 1/68		7267-2H	
// G 03 C 1/71		7267-2H	
(C 07 D 405/10			
251:00			
317:00)			

審査請求 未請求 発明の数 3 (全14頁)

⑮ 発明の名称 トリクロルメチル基を有する感光性化合物、その製法及び該化合物を含有する感光性混合物

⑯ 特 願 昭59-211600

⑯ 出 願 昭59(1984)10月11日

優先権主張 ⑰ 1983年10月12日 ⑱ ドイツ (D E) ⑲ P3337024.9

⑳ 発 明 者 ゲルハルト・ブール ドイツ連邦共和国ケーニヒシュタイン・アム・エルドベールシュタイン 28

㉑ 出 願 人 ヘキスト・アクチエン・ゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン 80

㉒ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

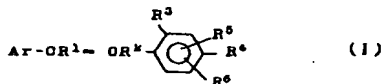
明 細 書

1 発明の名称

トリクロルメチル基を有する感光性化合物、その製法及び該化合物を含有する感光性混合物

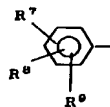
2 特許請求の範囲

1. 一般式 I



〔式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又はアルキル基を表わし、 R^3 及び R^4 は相互に異なっており、それぞれ水素原子又は 4, 6-ビス-トリクロルメチル- α -トリアジン-2-イル基を表わし、 R^5 及び R^6 は同一又は異なっており、水素、ハロゲン原子、置換又は未置換アルキル、アルケニル又はアルコキシ基を表わし、Ar は置換又は未置換の単核〜3核の芳香族基を表わす〕の感光性化合物。

2 Ar が一般式 I

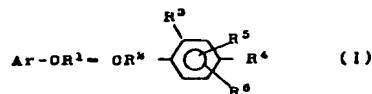


(I)

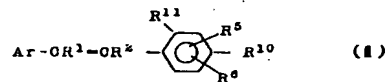
〔式中、 R^7 、 R^8 及び R^9 は同一又は異なっており、水素又はハロゲン原子、置換又は未置換アルキル基 (ここで個々のメチレン基は α -又は β -原子と入れ替わってもよく、かつこれらアルキル基の 2 個が一括になつて 5 又は 6 員環を形成していてもよい)、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアリールオキシ基を表わす〕の基である特許請求の範囲第 1 項記載の化合物。

3. 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が水素原子を表わす特許請求の範囲第 1 項記載の化合物。

4. 一般式 I



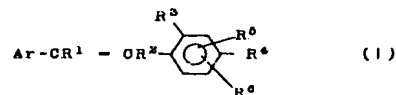
〔式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又はアルキル基を表わし、 R^3 及び R^4 は相互に異なっており、それぞれ水素原子又は4, 6-ビス-トリクロルメチル- σ -トリアジン-2-イル基を表わし、 R^5 及び R^6 は同一又は異なっており、水素、ハロゲン原子、置換又は未置換アルキル、アルケニル又はアルコキシ基を表わし、Arは置換又は未置換の単核〜3核の芳香族基を表わす〕の感光性化合物を製造するために、一般式Ⅱ



〔式中、 R^1 及び R^2 は相互に異なっており、それぞれ水素原子又はON-基を表わし、かつAr、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 は前記のものを表わす〕の化合物1モルとトリクロルアセトニトリル約2〜8モルとをハロゲン化水素及びフリーデル・クラフツ触媒の存在下に共三置体化することを特徴とするトリクロルメ

チル基を有する感光性化合物の製法。

5. ビストリクロルメチル- σ -トリアジン(a)及び化合物(b)を含有しており、該化合物(b)はその光吸収性及び現像液中への溶解性が化合物(b)とは異なっている生成物が形成されるようにトリアジン(a)の光反応生成物と反応性である、感光性混合物において、トリアジン(a)が一般式Ⅰ



〔式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又はアルキル基を表わし、 R^3 及び R^4 は相互に異なっており、それぞれ水素原子又は4, 6-ビス-トリクロルメチル- σ -トリアジン-2-イル基を表わし、 R^5 及び R^6 は同一又は異なっており、水素、ハロゲン原子、置換又は未置換アルキル、アルケニル又はアルコキシ基を表わし、Arは置換又は未置換の単核〜3核の

芳香族基を表わす〕の化合物であることを特徴とするトリクロルメチル基を有する感光性化合物を含有する感光性混合物。

6. 化合物(b)はフリーラジカルにより開始される重合反応をすることのできるエチレン性不飽和化合物である特許請求の範囲第5項記載の感光性混合物。
7. 化合物(b)が少なくとも酸で分解性のO-O-O-結合を有する特許請求の範囲第5項記載の感光性混合物。
8. 化合物(b)が酸により誘導されてカチオン性重合することができる特許請求の範囲第5項記載の感光性混合物。
9. 化合物(b)が酸により架橋されることが可能である特許請求の範囲第5項記載の感光性混合物。
10. 化合物(b)の色が酸の作用により変化する特許請求の範囲第5項記載の感光性混合物。
11. 一般式Ⅰの化合物が不揮発性成分に対して0.05〜10重量部の量で含有されている

特許請求の範囲第5項記載の感光性混合物。

12. 付加的に水不溶性高分子結合剤を含有する特許請求の範囲第5項記載の感光性混合物。
13. この結合剤がアルカリ性水溶液中に可溶性である特許請求の範囲第12項記載の感光性混合物。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は2位が芳香族基により置換されているビス-4, 6-トリクロルメチル- σ -トリアジン及び該化合物を含有する感光性混合物に関する。

前記種類の化合物は多くの光化学反応の開始剤として公知である。該化合物は1方では化学線照射下に形成されるフリーラジカルを重合反応又は色変化を開始させるために利用するのに使用され、他方では遊離酸により引き起こされる第2の反応を開始するために使用される。

従来技術

西ドイツ国特許第2243621号明細書に

は多くの有利な特性を示すステリル置換トリクロルメチル- α -トリアジンが記載されている。しかしながら、その比較的複雑な製造が欠点である。

西ドイツ特許第2718259号明細書には多核アール基を有する2-アール-4,6-ビス-トリクロルメチル- α -トリアジンが記載されており、該化合物は比較的良好的な特性、特に高い感光性を有しており、かつ簡単な方法で製造される。しかしながら、一般に該化合物は唯一のスペクトル域においてのみこの高い感光性を示し、従つて該化合物を種々の光線、例えばアルゴン・イオン・レーザー及びガリウムドープ水銀灯に同様に高い感光性である感光性材料に加工することはできない。

1つの化合物において種々の所望の特性を達成するために、他の化学的性質の光重合開始剤とトリクロルメチル基を含有する光重合開始剤とを組み合わせることもここらみられた(西ドイツ特許第2851641号明細書参照)。

ハロゲン原子、置換又は未置換アルキル、アルケニル又はアルコキシ基を被らし、Arは置換又は未置換の単核〜3核の芳香族基を被らす]の感光性化合物に關する。

更に、本発明においてビストリクロルメチル- α -トリアジン(II)及び化合物(III)を含有しており、該化合物(III)はその光吸収性及び現像液中への溶解性が(II)のそれとは異なっている生成物が形成されるようにトリアジン(II)の光反応生成物と反応性である、感光性化合物が提供される。本発明による化合物はトリアジン(II)が前記I式の化合物であることを特徴とする。

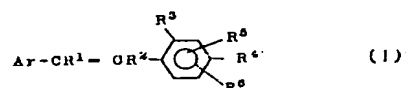
化学解の作用下に、本発明による化合物はフリー・ラジカルを形成し、これは化学反応、特にフリー・ラジカルにより開始する反応を開始させることができる。照射する時、この化合物はハロゲン化水素も形成し、これにより酸触媒反応、例えばアセタール結合の解鎖又は塩形成、例えば指示色素の色変化が開始されることが可能である。

発明が解決しようとする問題点

従つて、本発明の目的は簡単な方法で製造することができ、かつその感光性が一方ではアルゴン・イオン・レーザーのUV照射に対し、他方ではガリウム・ドープ水銀灯の可視スペクトル域における照射に対して、それぞれのスペクトル域において特に感光性である光開始剤の感光性と少なくとも同等である光開始剤を提供することである。

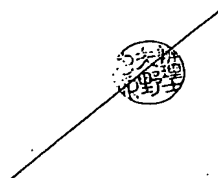
問題点を解決するための手段

本発明は一般式I



[式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又はアルキル基を被らし、 R^3 及び R^4 は相互に異なっており、それぞれ水素原子又は4,6-ビス-トリクロルメチル- α -トリアジン-2-イル基を被らし、 R^5 及び R^6 は同一又は異なっており、水素

本発明中の用語「化学触媒剤」とはそのエネルギーが少なくとも短波可視光のエネルギーに相当するすべての照射を被らす。該短波UV照射が特に好適であるが、電子、X-線及びレーザー・ビーム等も同様に使用可能である。



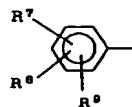
前記式Ⅰ中の記号は有利に次のものを表わす：

R^1 及び R^2 は水素原子又はメチル基を、特に有利には水素原子を表わす、

R^3 は水素原子を表わす、

R^4 は水素、塩素又は臭素原子、炭素原子数1～3のアルキル基又はメトキシ基を表わし、かつ

Ar は一般式Ⅱ



(Ⅱ)

のフェニル基を表わし、

$R^7 \sim R^9$ は同一又は異なっており、水素原子又はハロゲン原子、特に弗素、塩素及び臭素；未置換又はハロゲン原子、有利に塩素又は臭素により又はアリール又はアリールオキシ基により置換されているアルキル基、ここで個々のメチレン基は酸素又は硫黄原子と入れ替わつても

よく、この際これらのアルキル基の2個が一緒になつて5又は6員環を形成してもよい；シクロアルキル基；アルケニル基；アリール基又はアリールオキシ基を表わし、ここで基 $R^7 \sim R^9$ 中に含有される炭素原子の最大総数は12である。

Ar は更にナフチル、アセナフチル、ジ-又はテトラヒドロナフチル、インダニル、アントリル、フェナントリル、フルオレニル又はテトラヒドロフェンアントリル基であつてよく、これらは場合によりハロゲン原子、有利に塩素又は臭素原子により、炭素原子数1～3のアルキル基により、炭素原子数1～4のアルコキシ基により又は炭素原子数3～6のアルコキシ-アルキル基により置換されているよい。

特に有利であるのは、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^6 が水素原子を表わし、

Ar は一般式Ⅱに相当し、ここで

$R^7 \sim R^9$ は同一又は異なっており、水素、弗

素、塩素又は臭素原子、アルキル、アルコキシ又はアルコキシ-アルキル基を表わすか、又は

R^7 は水素原子を表わし、かつ

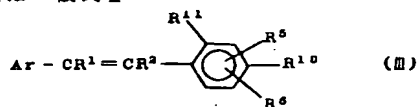
R^8 と R^9 は一緒になつてジオキシメチレン基を表わす一般式Ⅰの化合物である。

非常に優れた化合物は2-(4-スチル-フェニル)-4,6-ビス-トリクロルメチル- α -トリアジンである。

Ar 基を形成する特に有利な化合物の詳細な例は：フェニル；2-、3-又は4-フルオルフェニル；2-、3-又は4-クロルフェニル；2-、3-又は4-ブロムフェニル；2-、3-又は4-メチル-、-エチル-、-プロピル-、-ブチル-、-イソブチル-、-ヘキシル-、-ノニル-又は-ドデシルフェニル；2-、3-又は4-メトキシ-、-エトキシ-、-イソプロポキシ-、-ブトキシ-、-ペントキシ-、-オクチルオキシ-又は-デシルオキシフェニル；2,4-ジクロル-又は-ジブロムフェニル；3,4-ジクロル-又は-ジプロ

ムフェニル；2,6-ジクロルフェニル；3-ブロム-4-フルオルフェニル；2,3-、2,4-、2,5-、3,4-又は3,5-ジメトキシ-、-ジエトキシ-、-ジブトキシ-又は-ジヘキソキシフェニル；2-エトキシ-5-メトキシフェニル；3-クロル-4-メチルフェニル；2,4-ジメチルフェニル；2-、3-又は4-メトキシエチル-、-エトキシエチル-、-ブトキシエチルフェニル；2,4,6-トリメチルフェニル；3,4,5-トリメトキシ-又は-トリエトキシフェニル；2,3-ジオキシメチレンフェニル；又は3,4-ジオキシメチレンフェニルである。

本発明によるアリール-ビス-トリクロルメチル- α -トリアジンを製造する簡単で有利な方法は一般式Ⅲ



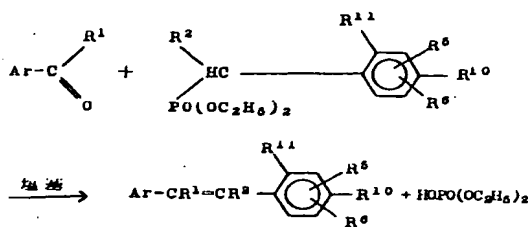
(Ⅲ)

〔式中、 R^{10} 及び R^{11} は相互に異なっており、それぞれ水素原子又は CH_3 基を表わし、 Ar 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は一般式 I と同じものを表わす〕のアリールカルボン酸ニトリル 1 モルとトリクロルアセトニトリル約 2～8 モルとをハロゲン化水素、有利に塩化水素及びフリーデル・クラフツ酸媒、例えば $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $TiCl_4$ 及び三酸化燐素エーテル錯化合物の存在下に共三量体化することである。類似の方法は「ブニレチン・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティー・オブ・ジャパン (Bull. Chem. Soc. Jap.)」第 42 巻、第 2924 頁 (1969 年) に記載されている。

合成を実施する他の方法はアリールアミジンをポリクロル-3-アザ-ペント-3-エンと「アンゲパンテ・ケミー (Angew. Chem.)」第 78 巻、第 982 頁 (1966 年) に記載されている方法により反応させるか、又は例えばカルボン酸クロリド又はカルボン酸無水物と N -(イミノアシル)-トリクロルアセトアミドと

を反応させる；2-アリール-4-メチル-6-トリクロルメチル- α -トリアジンは最後に記載した反応により、英国特許第 912112 号明細書に記載されているようにして容易に製造することもできる。

共三量体化のために使用されるニトリルはホルナー・グイッタイヒ反応 (Horner-Wittig reaction；「Houben-Weil」、第 5/16 巻、第 396～401 頁及び第 895～899 頁参照) により特に単純な方法で次のパターンにより：



〔式中、 R^{10} 又は R^{11} はニトリル基を表わし、

他のすべての基は一般式 I と同じものを表わす〕製造することができる。

フルアルキルホスホン酸ジエチルエステルは相応する α -ハロゲンアルキル芳香族化合物と亜硫酸トリエチルと反応させることにより得られる。

もちろん該ニトリルは文献に公知の他の方法により、反応を変え又は相応するカルボン酸又はカルボン酸誘導体から製造することもできる。「メト-デ-ン・デル・オルガニクシエン・ケミー (Methoden der Organ. Chemie；Methods of Organic Chemistry)」、フーベン・バイル (Houben-Weyl) 第 5/1 巻 (1972) 巻中には多くの置換ステルベンの合成が記載されている。

本発明による新規化合物は主成分としてモノマー、結合剤及び開始剤を含有する光重合性層のための光開始剤として好適である。

この目的のために使用することのできる光重合性モノマーは公知であり、例えば米国特許第

2760863 号及び同第 3030023 号明細書中に記載されている。

有利な例は多価アルコールのアクリル酸及びメタクリル酸エステル、例えばジグリセロールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、及びトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びペンタエリトリールのアクリレート及びメタクリレート、及び脂肪族式多価アルコールのアクリレート及びメタクリレートである。多価アルコールの部分エステルとジイソシアネートとの反応生成物も同様に有利に使用される。この種のモノマーは西ドイツ特許第 2064079 号、同第 2361041 号及び同第 2822190 号明細書中に記載されている。

該層に含有されているモノマーの割合は 10～80、有利に 20～60 重量部の間で一般に変化する。多くの可溶性の有機ポリマーは結合剤として使用することができる。例としては、ポリアミド、ポリビニルエステル、ポリビニル

アセタール、ポリビニルエーテル、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリジメチルアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルホルムアミド、ポリビニルメチルアセトアミド及びホモポリマーを形成するモノマーのコポリマーを挙げることができる。

他の可能な結合剤は天然物質又は改変天然物、例えばゼラチン及びセルロースエーテルである。

特に有利に、これらの結合剤は水中に不溶性であるが、アルカリ水溶液中には可溶性であるか又は少なくとも膨潤性のものを使用する。その理由としてはこのような結合剤を含有する層は有利に使用される水性アルカリ性現像液で現像することができるからである。このタイプの結合剤は次の基： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{BO}_3\text{H}$ 、 $-\text{BO}_3\text{NH}-$ 、 $-\text{BO}_3\text{NHBO}_2-$ 及び $-\text{BO}_3-\text{NH}-\text{CO}-$ を含む。

- 水素供与体、
- 該タイプの層の像の形成性を改良する物質
- 染料、
- 有色及び無色顔料、
- 色形成剤、
- 指示薬、
- 可塑剤等

である。

本発明の光重合性混合物は多くの応用分野、例えば安全ガラス、光又は微粒子照射、例えば電子ビームにより硬化するワニス及び歯科用充填物の製造のために、及び特に複写の分野における感光性複写材料として使用することができる。この分野における可能な適用の例は：凸版印刷、平版印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷のために好適な印刷版の、及び例えば点字本、シングル複写、タンニン像 (tanned image)、顔料像 (pigment image) 等の製造におけるレリーフ複写のフォトメカニカルな製造のため

有しているのが良い。

これらの例はマレエート樹脂、 β -メタクリルオキシ-エチル N-(p-トリル-スルホニル)-カルバメート及びこれら及び類似のモノマーと他のモノマーとのコモノマー、及びスチレン/マレイン酸無水物コポリマーからなるポリマーである。西ドイツ国特許第2064080号及び同第2363806号明細書中に記載されているアルキルメタクリレート及びメタクリル酸のコポリマー及びメタクリル酸、アルキルメタクリレート及びメチルメタクリレート及び/又はスチレン、アクリロニトリル等のコポリマーは特に有利である。

一般に、結合剤の量は層成分の重量に対して20~90、有利に40~80重量%である。

予定される使用及び所望の性質により、該光重合性混合物は種々の付加的な物質を含有してよい。

これらの例は：

- モノマーの熱重合を妨げる抑制剤、

の複写層である。更に、該混合物は例えばネームプレート、プリント回路及びケミカルミリングのための耐蝕膜のフォトメカニカルな製造のために使用することが可能である。

該混合物は工業上前記適用のために溶液又は分散剤として、例えば使用者により好適な支持体に、例えばケミカルミリングのために、プリント回路、スクリーン印刷ステンシル等の製造のために適用されるフォトレジスト溶液として使用することができる。該混合物は好適な支持体上に固体感光性層として、すなわち、例えば印刷版の製造のための貯蔵可能な前感光した複写材料として存在してもよい。もちろん乾膜レジストの製造のためにも使用することができる。

光重合の間該混合物を大気酸素の影響から十分に遮断することは一般に有利である。もしこの混合物を薄い複写層の形で使用するならば、膜厚に対し低い透過性を有する好適なカバーフィルムを適用することも推薦される。このカバ

ーフィルムは自己支障性であつて、かつ現像の前に複写層から取り去ることができる。例えば、ポリエステルフィルムはこの目的のために好適である。該カバーフィルムは現像液中に溶ける材料又は少なくとも現像の間に硬化せず区域から取り去ることができる材料からなつていてもよい。この目的のために好適な材料の例は、特に、ワックス、ポリビニルアルコール、ポリホスフェート、樹脂等である。

本発明の化合物を使用して製造される複写材料に好適である層支持体は、例えばアルミニウム、スチール、亜鉛、銅及びプラスチックフィルム、例えばポリエチレンテレフタレート又はセルロースアセテートのフィルム及びスクリーン印刷支持体、例えばペルロン(perlon)ガーゼを包含する。

本発明による光開始剤は量において組成物の総固体含量の約0.05%の量で効果的であり、かつこの量の10%を超える増加は一般に好適ではない。有利に、0.3~7%の濃度が使用

される。

更に、本発明による組成物は、該開始剤の光分解の間形成される酸触媒の作用下にその特性を変える放射線感受性組成物中にも使用することができる。この点について、ビニルエーテル、 β -ビニル化合物、例えば β -ビニルカルバゾール、特定の酸分解性ラクトンを含有するシステムのカチオン性塩を挙げることができる。しかしながら、これらのシステムのいくつかにおいてはラジカルにより開始する反応も生じるのである。更に、アミノプラスチック、例えば尿素/ホルムアルデヒド樹脂、メラミン/ホルムアルデヒド樹脂、及び他の β -メチロール化合物、及びフェノール/ホルムアルデヒド樹脂も酸により硬化する組成物として挙げることができる。しかしながら、ルイス酸又はそのアニオンがクロリド、すなわち新規光開始剤の間形成される酸のアニオンより親核性が弱い酸によりエポキシ樹脂は通常硬化するが、エポキシ樹脂及びノボラックからなる層は本発明によ

る化合物の存在下に照射の際に容易に硬化する。

本発明による新規光開始剤の他の有利な性質は光分解の間に着色システム中の色変化を引き起こす能力である；色素前駆体、例えば無色化合物からの色形成の誘導又はシアニン、メロシアンイン又はスチリル染料塩基を含有する化合物における染色への移行の惹起である。更に、西ドイツ特許第1572080号明細書中に記載された染料塩基、 β -ビニルカルバゾール、及びハロゲン化炭化水素を含有する化合物において、ハロゲン化合物であるテトラプロモメタンを少量、言いかえるとその量の約2%を本発明の化合物の少なくとも一種と置換してもよい。色変化は露光したプレートの現像前に複写の結果を調べることを可能にするので、色変化は一定の技術、例えば印刷版の製造において非常に望ましい。

西ドイツ国特許第2331377号及び同第2641100号明細書中に開示された酸供与

体のかわりに本発明による化合物を使用することは有利である。

本発明による化合物を、本発明の化合物の他に主要成分として酸で分解性のC-O-C基少なくとも1個を有する化合物を含有する混合物中に使用するのが特に有利である。

次の物質は有利に使用される酸で分解性の化合物の例である：

A. 少なくとも1種のオルトカルボン酸エステル基及び/又はカルボン酸アミドアセタール基を含有する化合物で、かつ該化合物はポリマー特性を有し、かつ前記の基は主鎖における接続構成員として又は側置換基として存在してよい。

B. アセタール及び/又はケタール基を繰り返し有するポリマー化合物であつて、有利にこれらの基を形成するために必要なアルコールの両方の α -カルボン原子は脂肪族である。

Aの酸により分解性の化合物は西ドイツ国特許第2610842号及び同第2928636

号明細書中に放射線感作性複写材料の成分として詳説されており、Bの化合物を含有する複写材料は西ドイツ国特許第2718254号の目的物質である。

酸により分解性の化合物は本発明による化合物の充分な生成物により分解される、西ドイツ国特許第2306248号明細書中に開示されている特別なアリール-アルキル-アセタール及び-アミナールをも包含する。更に、ヨーロッパ特許第6626号及び第6627号明細書により開示されているエノールエーテル及びアシル-イミノカルボネートもこのタイプの化合物である。

その分子の存在により組成物の化学的及び/又は物理的特性が本質的に影響をうける分子に、組成物中で直接又は間接的に化学照射を作用させることにより、その分子がより小さな分子に変換する組成物は照射域において溶解性、粘着性又は揮発性の上昇が見られる。この域を好適な方法、例えば好適な現像液を用いて溶解除

去することによつて除くことができる。

多くのポジティブ複写材料に好適であるノボラック重合樹脂は本発明による化合物が酸により分解性の化合物を含有する組成物中に使用されている場合には好適で、変れた添加物であることが判明した。これらの樹脂、特に直接フェノールをホルムアルデヒド重合体として含有するより高く重合した樹脂は現像の間層の露光及び非露光域間の強い差異を増進する。添加されるノボラック樹脂の型及び量はその組成物の所定の使用により変わる；ノボラックの量は組成物の乾固体含量に対して30～90重量%の間、特に55～85重量%の間が有利である。ノボラックの他に、又はノボラックの代わりに種種の他のフェノール基含有樹脂を使用することができる。更に、多くの他の樹脂の共用も可能であり、ビニルポリマー、例えばポリビニルアセテート、ポリアクリレート、ポリビニルエーテル、及びポリビニルピロリドンが有利であり、これらはコモノマーによつて改変されている。

もよい。これらの樹脂の最も有利な割合は実用上の技術要求及び現像液の条件への影響により決まる；通常ノボラック成分の20%を超えてはならない。例えば可塑性、付着性、光沢等のような特別な要求には少量の他の物質、例えばポリグリコール、セルロース誘導体、例えばエチルセルロース、界面活性剤、染料、微細に粉砕した顔料、及びもし好適であればUV吸収剤を感光組成物に加えることもできる。

有利に、現像は水性アルカリ性現像液で公知法で行なうが、これに少量の有機溶剤を加えても良い。有機溶剤は光重合性混合物を現像するためにも使用することができる。

光重合性組成物との関係で記載した支持体はポジティブ複写材料のためにも使用することができる。更に、マイクロエレクトロ法から公知である珪素、酸化珪素、二酸化珪素、金属及びポリマー表面を使用することができる。

ポジティブ作用混合物中の光開始剤として含有される本発明の化合物の量は使用物質及び露

のタイプにより広く変化させることができる。有利な結果は乾固体含量に対して約0.05～約12%の範囲の割合いで得られ、0.1～8%の間の割合いが有利である。10μmより厚い層の場合、比較的少量の酸供与体を使用することがすすめられる。

原則的には約550nmまでの波長のすべての電磁線が露光に好適である。有利な波長範囲は220～500nmである。

吸収最大値が十分にスペクトルの可視域に存在し、その吸収域が500nmをこえてひろがる多くの本発明による化合物は一方では使用した光源に対し最適な光開始剤を選択することを可能とする。原則的に増感も可能である。他方、異なる光源により放射される放射線に、すなわち異なる波長の放射線に露光される放射線感作性混合物中に同じ光開始剤を使用することが本発明により、有利に可能となつた。本発明による多くの光開始剤はアルゴン・イオンレーザーを備える自動露光装置を用いて処置される放

射感感作性混合物において、及び金属ハロゲン化合物ドープ水銀灯を用いて露光される複写材料において良い結果を示す。更に好適な光源は例えば：管状ランプ、パルス・キセノン・ランプ及びカーボン・アーク灯である。更に、本発明による感光性混合物は従来の投光器及び拡大装置中で露光してもよいし、金属フィラメントランプの光にあててもよいし、かつ通常の白熱電球に接触露光してもよい。更に、他のレーザービームも露光のために使用することができる。適当なエネルギー出力の短波レーザー、例えば特に200～550nmの間で放射するエキシマー(Excimer)レーザー、クリプトン・イオン・レーザー、染料レーザー、及びヘリウム・カドミウム・レーザーが本発明の目的のために好適であることが見い出された。

もう1つの可能性としては、区別化を電子ビームでの照射により行なう。他の多くの有機材料と同様に、本発明による化合物1種及び酸により分解される化合物を含有する混合物は電子

ビームにより完全に分解し、架橋し、ネガティブ像は未露光域を溶剤を用いて又は原版なしに露光し、引き続き現像することにより除去した後形成される。しかしながら、低い強度及び/又は高い配載速度の電子ビームの場合には、電子ビームは高い溶解性の方向へ差を形成する、すなわち該層の露光域は現像液によつて除去されるのである。最適な条件は容易に予備試験により確かめられる。

有利に、本発明による化合物一種を含有する放射感感作性混合物は印刷版、特にオフセット印刷版、ハーフトーングラフィック印刷版及びスクリーン印刷版の製造に使用されるが、フォトレジスト溶液中でも乾燥レジスト中にも使用される。

本発明による化合物の1種を含有する放射感感作性混合物は有利にPCT国際公開第81/02261号明細書による接層フィルム製造のために、そこに記載されているナフタル-ビス-トリクロルメチル-オ-トリアジンのかわり

に使用される。

実施例

本発明のより詳細な説明を次に実施例により行なう。実施例中、重量部及び容量部はg及びmlと同じ関係を持つ。他に特に記載のないかぎり、パーセンテージ及び量のデータは重量単位である。

はじめに本発明による感光性混合物中で酸を脱離し、かつフリーラジカルを形成する化合物として試験されたいくつかの新規アリーニルビニルフェニル-ビス-トリクロルメチル-オ-トリアジンの製造を記載する。これらの化合物には番号1～19を付け、個々の実施例においてはこの番号で記載する。出発物質として使用される、一般式Ⅱに相応するいくつかのアリーニルビニルフェニルカルボニトリルは文献公知であり、他のものは最も簡単な代表に關して以下に記載した方法と同様にして製造される。

12、18及び19の化合物の出発物質として使用されるニトリルの製造のためには

P-O- 活性化成分として4-シアノ-フェニルメタンホスホン酸ジエチルエステルを第1表に記載された化合物名に相応するアルデヒドAr-CHOと反応させる；化合物16を製造するためには該反応はアセトフェノンと行なわれる。化合物17のための出発物質ニトリルの製造においてはP-O- 活性化化合物は2-シアノ-フェニルメタンホスホン酸ジエチルエステルである。2-クロル-4-シアノ-フェニルメタンホスホン酸ジエチルエステルは化合物13～15の出発物質ニトリルを合成するために使用された。ホスホン酸エステルは次のようにして得られる：

3-クロル-4-メチル-安息香酸はクロリド及びアミドを介して、塩化チオニルを用いて脱水することにより3-クロル-4-メチル-ベンゾニトリルに変換する。これを四塩化炭素中に溶かしたN-ブロム-サクシンイミドと反応させて4-ブロムメチル-3-クロル-ベンゾニトリルに変換し、この4-ブロムメチル

-3-クロル-ベンゾニトリルを亜硫酸トリエチルと反応させることによりホスホン酸エステルが得られた。

スチルベン-4-カルボニトリルの製造法によるアリールビニルフェニルカルボニトリルの一般的製法

4-シアノ-フェニルメタンホスホン酸ジエチルエステル0.105モル中のベンズアルデヒド0.1モルの溶液を粉末水酸化カリウム22g及びジメチルホルムアミド200mlの水浴され強力に攪拌されている混合物に2時間かけて滴加する。次いで、冷却下に1時間、冷却なしに更に1時間攪拌を続ける。その後、この混合物を濃塩酸52mlを含有する水水1ℓ中に注ぐ。沈殿を吸収により分離し、水で洗浄して塩素イオンを除去し、乾燥させて、メタノールから再結晶する。

融点116～118℃のスチルベン-4-カルボニトリルが理論値の84%に相当する量で得られた。

2-(4-スチリルフエニル)-4,6-トリクロルメチル-ε-トリアジンの製造による2-(4-アリールビニルフェニル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-ε-トリアジンの一般的製法

24～28℃の温度で、スチルベン-4-カルボニトリル0.5モル、トリクロルアセトニトリル3モル及び三臭化アルミニウム0.06モルの攪拌懸濁液に塩化水素を飽和点まで加える。

この工程の間に、固体はほぼ完全に析ける。次いで、沈殿が形成し、フラスコの内容物はペースト状の稠度を得、塩化水素の分離が始まる。6時間、この混合物を冷却して28～30℃に保持し、次いで24～48時間室温に放置する。この反応混合物を塩化メチレン1.6ℓ中に溶かし、この溶液を水で洗浄して中性とし、無酸ナトリウム上で乾燥させる。次いで、この溶剤を減圧下に留去し、残分を塩化メチレン600ml中に溶かし、この溶液にメタノール1700mlを加える。少量の不純物をなお含有する2

-(4-スチリルフエニル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-ε-トリアジン210g(理論値の85%)が結晶化し、これを更に塩化メチレン/メタノールから再結晶することにより精製する。二重融点:160～163℃及び170～179℃

ΔCCl₄も好適な融媒である。三臭化ホスホール錯化合物はあまり効果的な融媒ではないが、著しく純粋な生成物が得られる。

第1表中に挙げたトリアジンは記載した方法により製造されるが、いくつかの場合には精製をクロマトグラフィーにより行なう。

第1表 一般式I (R²=H; R³=R⁶=H)のビス-トリクロルメチル-ε-トリアジン

化合物 (No.)	Ar	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	λ (BCEH) Δlog ε	融点 (°C)
1	一般式I	H	H	H	H	H	H	H	H	H	371 nm/4.62	160-163 & 170-173
2	/	H	H	H	H	H	4-CH ₃	H	H	H	395 nm/4.60	203-207
3	/	H	H	H	H	H	4-CH ₃	H	H	H	381 nm/4.61	186-192
4	/	H	H	H	H	H	4-Cl	H	H	H	371 nm/4.65	192-194
5	/	H	H	H	H	H	2-Cl	H	H	H	362 nm/4.62	208-210
6	/	H	H	H	H	H	3-Cl	H	H	H	365 nm/4.64	193-196
7	/	H	H	H	H	H	4-Br	H	H	H	371 nm/4.65	210-211
8	/	H	H	H	H	H	3-CH ₃	H	H	H	400 nm/4.57	126-129
9	/	H	H	H	H	H	5,4-OC ₂ H ₅	H	H	H	398 nm/4.57	180-184
10	/	H	H	H	H	H	4-C ₂ H ₅ O	H	H	H	397 nm/4.60	189-193

表1つづき

化合物 (No.)	Ar	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	λ (nm)/log ϵ	融点 (°C)
11	一般式I	H	H	H	H	H	H	H	H	H	389 nm/4.58	209-214
12	"	H	H	H	H	H	H	H	H	H	382 nm/4.51	75-77
13	"	H	H	H	H	H	H	H	H	H	369 nm/4.56	215-219
14	"	H	H	H	H	H	H	H	H	H	362 nm/4.58	191-194
15	"	H	H	H	H	H	H	H	H	H	379 nm/4.56	210-213
16	"	H	H	H	H	H	H	H	H	H	355 nm/4.35	169-172
17	"	H	H	H	H	H	H	H	H	H	372 nm/3.80	107-111
18	ナフト-1-イル	H	H	H	H	H	H	H	H	H	385 nm/4.51	210-214
19	アントラ-1-イル	H	H	H	H	H	H	H	H	H	408 nm/4.20	160-172

X = 4, 6-ビス-トリクロロメチル-2-トリアジン-2-イル

例 1

その表面を電気化学的に粗化し、陽極酸化し、ポリビニルホスホン酸の0.1%水溶液で前処理したアルミニウムプレートを次の溶液:

エチレングリコールモノメチルエーテル
3.0重量部

ナトラヒドロフラン
5.2重量部及び

酢酸ブチル
9.5重量部中の

クレゾール/ホルムアルデヒド/ボラック(溶融範囲100~120°C, DIN 53181による)
6.63重量部

オルト酸トリメチルエステルと4-オキサー-6,6-ビス-ヒドロキシメチルオクタ-1-オールとの縮合により製造されたポリマー
1.99重量部

化合物61
0.33重量部及び

クリスタルバイオレット塩基
0.05重量部

で、乾燥後約2.0 μ mの厚さを有する層が生じる様に塗布する。感光性層を剥及びスクリーンパターンの他にそれぞれ0.15の光学密度増加を有する13段階を有する連続的な階調段階くさびを有する原版を通して露光する。露光は5kW

金属ハロゲン化物ランプで110cmの距離から15秒間行ない、10分後現象を1分間次の組成の現象液を使用して行なつた:

メタ珪酸ナトリウム×9 H₂O
5.5重量部、

珪酸ナトリウム×12 H₂O
3.4重量部、

珪酸二水素ナトリウム・無水物
0.4重量部及び水
90.7重量部。

原版のポジタイプ像が得られる。このようにして製造した印刷版を用いてオフセット装置中の印刷テストを14000枚後中止すると、像の質の損傷は全く観察されなかつた。

この例により達せられた複写結果(現像した連続階調段階の段により測定)は、61を63、4、5、6、7、12又は13の化合物の1種又はこれらの化合物の混合物の同量とそれぞれ置換しても得られた。

西ドイツ特許第2718259号明細書中に特に有利にきわだつた開始剤として65及び20の2-(4-エトキシナフト-1-イル)-もしくは2-アセナフト-5-イル-4,6

-ビス-トリクロロメチル-2-トリアジンを光感度100もしくは125とするならば、その結果前記の光開始剤の光感度は135~140の間である。

例 2

寸法580mm×420mmのアルミニウムホイールからなり、その表面が電気化学的に粗面とされ、陽極酸化され、かつポリビニルホスホン酸で前処理され、かつ次の組成:

例1のノボラック
73.96重量部、

例1のポリオルトエステル
22.19重量部、

光開始剤
3.70重量部及び

クリスタル・バイオレット塩基
0.15重量部

の感光性層を有する印刷版をレーザーライト(Laserite)TM装置中でアルゴン・イオン・レーザーのUV線で膜状に露光し、この階調段階の段/cmを段階的に上昇させる。この工程の間レーザーの性能を一定に保持する。露光印刷版を10分間室温で貯蔵し、次いで例1の現像液で60秒間現像し、その後油性インクを塗る。

ある一定の線の数/cmを超えると、非画像域は明るくなり、もはやインキを受けつけない。

使用した光開始剤に依存する、非画像域のスクラムのない現像性に必要な最少エネルギー要求は版表面でのレーザー性能、線の長さ、線の数/秒、見出された線の数/cmにより計算することができる。このエネルギー値を次の表に配載する：

化合物	最少エネルギー要求 (mJ/cm ²)
1	6.5
3	7.5
4	6.7
5	5.6
6	6.5
7	6.5
12	7.8
13	5.6
14	7.2
16	7.3

5秒間露光し、例1の現像液で45秒間現像する：

フエノール/ホルムアルデヒド/ボラック(特開昭1110~1211、DIE 55181による) 76.63重量部

トリエチレングリコール及び2-エチルブチルアルデヒドのポリアセタール 19.16重量部

化合物18の化合物 3.83重量部及び

クリスタル・バイオレット塩基 0.38重量部

版版のポジティブ像を有する印刷版が得られる。

化合物19で置き換えられた感度はわずかに減少する。

例 4

電子ビームに感作性である組成物中の開始剤として新規ビス-トリクロルメチル-オ-トリアジンの好適性を以下に説明する：

例1のノボラック 73重量部、

2-ブチル-2-エチル-プロパンジオールのビス-(5-ブチル-5-エチル-1,3-ジオキサン-2-イル)エーテル

22重量部及び

比較：

2-(4-エトキシナフト-1-イル)- 8.4
4,6-ビス-トリクロルメチル-
オ-トリアジン

2-アセナフト-5-イル 11.2
4,6-ビス-トリクロルメチル-
オ-トリアジン

2-(4-メトキシステリル)- 9.2
4,6-ビス-トリクロルメチル-
オ-トリアジン

この比較は、金属ハロゲン化物ランプの放射に露光する時高い活性であるが、本発明の新規光開始剤の方が使われている光開始剤2-アセナフト-5-イル-4,6-トリクロルメチル-オ-トリアジンは、レーザー照射の場合化合物15及び化合物13より100%高い最少エネルギー要求を有する。

例 3

機械的に粗面にされたアルミニウムホイル上にメチルエチルケトン中の10%溶液から塗布された次の組成の層を例1に記載した条件下に

化合物12、19又は110の1種 5重量部

からなる層を機械的に粗面にしたアルミニウムに約1.1μmの厚さに適用し、11kV電子で照射した。

5μAのビーμ電流で4秒の照射時間は例1の現像液で60秒現像した後で10cm²の区域を可溶性にするために十分である；これは2μC/cm²の前配層の感度に相当する。

例 5

電解的に粗面とし、陽極酸化したアルミニウムプレートを

トリメチロールエタントリアクリレート 6.1重量部

メチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマー、酸価115 6.5重量部

化合物16 0.12重量部

エチレングリコールモノエチルエーテル 64.0重量部

酢酸ブチル 22.7重量部及び

2,4-ジニトロ-6-クロル-2-アセト

アミド-β-メトキシ-β-(β-β-ヒドロキシエチル-β-β-シアノ-エチルアミノ)-α-アゾベンゼン U.3 重量部

からなる塗布溶液で乾燥後3~4g/m²の層重量となるようにスピン塗布を行なう。次に、このプレートにポリビニルアルコール(κ値=4;残留アセチル基12%)の保護膜を4μmで設け、5kW金属ハロゲン化物ランプを用いて線及びスクリーン原版下に110cmの距離で22秒間照射し、メタ珪酸ナトリウムの1.5%溶液で現像する。

版下のネガティブ像が得られる。このようにして製造されたオフセット印刷版での印刷テストを200000枚印刷の後中止したが、質の損傷は全く観察されなかった。

例 6

この例ではネガティブ乾燥レジストについて記載する。

次の、

メタクリル酸30重量部、n-ヘキシル-メ

タクリレート60重量部及びスチレン10重量部のコポリマー 24.9重量部、

2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート1モルとヒドロキシエチルメタクリレート2モルとからの反応生成物 16.1重量部、

トリエチレングリコールジメタクリレート U.41重量部、

化合物No.5 U.58重量部、

例5で使用した染料 U.11重量部及び

メチルエチルケトン 57.9重量部

からなる塗布溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に25g/m²の乾燥層重量25g/m²が得られるようにスピン塗布する。生じた材料を市販の貼合せ機中で120℃で、厚さ35μmの銅箔を備える絶縁材料の支持体上に貼合わせる。この材料を例1の光像を用いて線及びスクリーン模様の他に連続的階調状階くさびを有する原版を通して60秒露光し、U.8%炭酸ナトリウム溶液で現像した後、線及びスクリーン模様の他に連続的階調状階くさびの第1~

6段階のネガティブ像が突起レリーフの形で現れ、第7段階は部分的におかされていた。

得られたレジスト層はエッチング工程、例えば塩化第二鉄に抵抗性であり、プリント回路板の製造のために使用される電気メッキ浴の影響にも抵抗性である。

例 7

機械的に粗面にしたアルミニウムプレートをフェノール/ホルムアルデヒドノボラック(樹脂組成11U~12U、U.1853181による) 4.3重量部、

n-ビニルカルバザール 1U.6重量部、

2-(β-ジメチル-アミノ-ステリル)-ベンズチアザール 0.24重量部、

化合物No.15又はNo.18の1種 U.25重量部及び

メチルエチルケトン 64.6重量部

からなる溶液でスピン塗布する。

乾燥後、約1~2μmの厚さを有する感光性層が得られる。このプレートを例1に記載したように7.5秒間照射して像を形成するが、この

露光の色が像部分では黄色からオレンジ赤色に変化した。このプレートを

NaOH U.6重量部、

Na₂B₁₀O₅ × 5 H₂O 0.5重量部、

n-ブタノール 1.0重量部及び

脱イオン水 97.9重量部

の現像液中であちこちに動かすと、未露光層部分は75秒以内に除去される。このプレートを油性インキでふくと、露光した部分はインキを取り込み、その結果このようにして製造されたプレートはオフセット印刷装置上で印刷に使用することができる。少々露光時間をのばすならば、化合物No.15及びNo.18のかわりにNo.8、No.11及びNo.17を使用することも可能である。

例 8

例7を繰り返すが、被塗布液中のステリル染料塩基のかわりに同量の2-(1-シアノ-3-(3-エチル-ベンズチアザリリデン)-(2)-プロペン-1-イル)キノリンを使用し、

更に化合物615又は618のかわりに同量の化合物63を使用し、ポリエステル版で被覆する。

このプレートを例1に記載したように12秒間照射して像を形成する。像部分の色は最初の明るい赤から深い紫色となる。

非画像域は例3の現像液でこのプレートをふくと除去される。原版のネガタイプ像が得られる。

この方法はカラーフィルムの製造に適用することができる。

例 9

機械的に粗面にしたアルミニウムプレートは10ミクロンエチルケトン溶液から次の組成の層でスピン塗布される：

エポキシ樹脂（エポクロルヒドリン及びビスフェノールAの：エポキシ当量182～194）
48.3重量部、

例1のノボラック 48.3重量部、

化合物64 2.9重量部及び

クリスタルバイオレット 0.5重量部。

プレートを12時間室温で貯蔵し、ほとんどの溶剤を蒸発させ、次いで赤外線を用いて70℃で15分間乾燥する。

得られた厚さ70μmのレジスト層を例1で使用した光源を用いて感光版を通して60秒露光し、0.8%水酸化ナトリウム水溶液を有するスプレー現像液により40秒以内に現像される。

例 11

キシレン 6.9重量部、

酢酸ブチル 6.9重量部、

2-エトキシ-エチルアセテート 55.0重量部中の

例1によるノボラック 25.5重量部、

例4によるビス-オルトエステル 6.9重量部及び

化合物61 1.0重量部

の溶液を1.0μmの厚さの膜化物層を有する直径7.6cmの珪素ディスク上に4000rpmでスピン塗布する。循環空気乾燥箱中で90℃で3

非画像部がスカムを有さない、原版のネガタイプ像は例1に記載されたように45秒間プレートを露光し、例7の現像液で40秒間現像すると得られる。

エポキシ樹脂を同量の前記ノボラックと変えるならば、ネガタイプ像は真像の間隔単に可視になるが、現像液に対する層の抵抗性は全体の層が30秒以内に支持体から溶解する程乏しい。

例 10

ポジタイプに作用するフォトレジストの肉厚層を次のように製造する。

アタノン 60重量部

例1によるノボラック 30重量部

ペンタン-1,5-ジオール及び2-エチルヘキサノールのポリアセタール 8.58重量部

化合物67 0.12重量部及び

ポリビニルメチルエーテル 1.3重量部

の溶液をワイヤ・バー640を用いて例6の貼合せ材料の清浄にした銅表面に適用した。この

0分間乾燥させた後、レジスト層は厚さ1.15μmを有する。被覆シリコンディスクは高圧水銀灯を用いて接触露光装置中でマスクを介して露光される。例1の現像液を用いて90秒以内にレジスト層の露光域を溶解除去するために、5.6mJ/cm²は十分である。

代理人 弁理士 矢野敏雄
(ほか1名)



RESULT LIST

2 results found in the Worldwide database for:

JP60105667 (priority or application number or publication number)
(Results are sorted by date of upload in database)

1 PHOTSENSITIVE COMPOUND CONTAINING TRICHLOROMETHYL GROUP, MANUFACTURE AND PHOTSENSITIVE MIXTURE

Inventor: GERUHARUTO BUURU	Applicant: HOECHST AG
EC: C07D251/24; C07D405/10; (+4)	IPC: C07D251/24; C07D405/10; C08L61/06 (+22)
Publication info: JP60105667 - 1985-06-11	

2 No English title available

Inventor:	Applicant:
EC:	IPC: D01G15/08; D01G15/00 ; (IPC1-7): D01G15/08
Publication info: JP60105667U - 1985-07-18	

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide